

(様式第5号)

構造規整表面に固定化した金属触媒の XAFS 構造解析
XAFS Structural Analysis of Metal Complex
Supported on Periodic Mesoporous Organosilica

原 賢二, 寺地 勇人, 中桐 知哉
Kenji Hara, Yuto Teraji, Tomoya Nakagiri

東京工科大学
Tokyo University of Technology

1. 概要

特異な分子変換機能を発現する触媒系の構築を行うために、制御されたナノ空間構造を有するメソポーラス有機シリカ (PMO) の細孔表面上に種々の金属錯体を固定化して、その固定化構造について XAFS 法による解析を行った。その結果、対応する構造既知の分子性の錯体のスペクトルとの比較などにより、固定化構造に関する情報を得ることができた。

XAFS structure analyses of the metal species immobilized on periodic mesoporous organosilica (PMO) were conducted for the development of unique catalysis by using the ordered nano-space in PMO. The data analysis including comparison of the XAFS spectra with those of the known molecular metal complexes revealed the structural information of the immobilized metal species on PMO.

2. 背景と目的

我々は、制御されたナノ空間構造を有するメソポーラス有機シリカ (PMO) の細孔表面上に金属錯体を固定化して特異な分子変換機能を発現する触媒系の構築を行っている。ここで鍵となるのは、XAFS 法による固定化された金属錯体の構造決定である。これまでに、ルテニウム、パラジウムおよび鉄などを固定化した錯体について XAFS 測定によってそれらの構造を明らかにした。今回、新たな特異な触媒系の開発を目的として、新たな金属種の固定化を行い、XAFS 法による構造解析を行った。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

測定試料は、細孔表面上に金属錯体を固定化したPMOである。図1に示すように、PMOの粉末を金属錯体の溶液に浸漬させた後に、洗浄および真空乾燥を行うことにより試料を得た。また、スペクトルを比較して固定化構造を決定するために、PMO骨格を有さない分子性の錯体についても合成を行った。

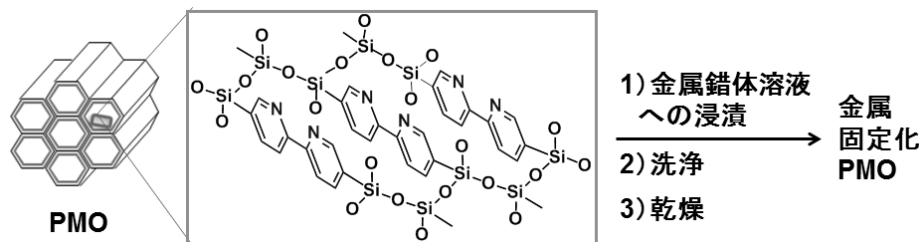


図1 メソポーラス有機シリカ(PMO)の細孔表面上での金属錯体の固定化

XAFS 測定は、BL07 および BL11 を利用して、固定化した金属のそれぞれの吸収端において室温下でイオンチャンバーを用いた透過法により行った。

4. 実験結果と考察

PMOの細孔表面上に固定化した銅錯体のXAFSスペクトルの1例を図2に示す。別途合成した分子性の銅錯体のスペクトルと類似することから、PMOの細孔表面上に固定化した銅錯体の構造は、今回合成した分子性の銅錯体の構造に近いであろうと判断される。

その他の金属錯体についても同様にPMO上に固定化し、それらの固定化構造に関する情報を得ることができた。

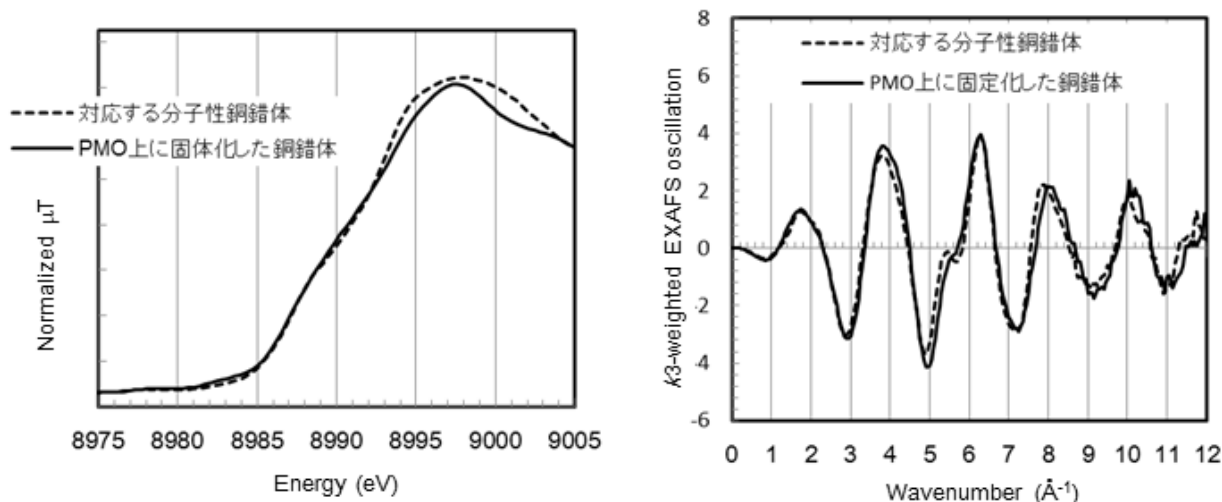


図2 メソポーラス有機シリカ(PMO)の細孔表面上に固定化した銅錯体と対応する分子性錯体のXAFSスペクトルの比較

5. 今後の課題

今後、得られたスペクトルをより詳細に解析することにより、正確な固定化構造を明らかにする。それにより、固定化構造と触媒活性との相関を得て、より高性能な機能を発現する触媒や新たな反応系に適用可能な触媒の設計指針にフィードバックする。

また、今回は触媒反応に使用する前と使用した後の触媒を測定試料としたものの、触媒反応条件下では触媒構造が反応前後とは異なる可能性もあるため、反応条件下での測定も今後計画する予定である。

6. 参考文献

Novel Mesoporous Materials with a Uniform Distribution of Organic Groups and Inorganic Oxide in Their Frameworks, *S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, **J. Am. Chem. Soc.**, 121, 9611-9614 (1999).

7. 論文発表・特許

Solid Chelating Ligand: Periodic Mesoporous Organosilica Containing 2,2'-Bipyridine within the Pore Walls, M. Waki, Y. Maegawa, K. Hara, Y. Goto, S. Shirai, Y. Yamada, N. Mizoshita, T. Tani, W. J. Chun, S. Muratsugu, M. Tada, A. Fukuoka, *S. Inagaki, **J. Am. Chem. Soc.**, 136, 4003-4011 (2014).

Ruthenium-Immobilized Periodic Mesoporous Organosilica: Synthesis, Characterization, and Catalytic Application for Selective Oxidation of Alkanes, N. Ishito, H. Kobayashi, K. Nakajima, Y. Maegawa, S. Inagaki, *K. Hara, *A. Fukuoka, **Chem. Eur. J.**, 21, 15564-15569 (2015).

8. キーワード

触媒, XAFS, メソポーラス有機シリカ

9. 研究成果公開について

論文(査読付)発表の報告

(報告時期: 2020年3月)